

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-091143
(43)Date of publication of application : 30.03.1990

(51)Int.Cl. C08L 27/06
// (C08L 27/06
C08L 51/06)

(21)Application number : 63-245473 (71)Applicant : SUMITOMO CHEM CO LTD
(22)Date of filing : 28.09.1988 (72)Inventor : NAKATSUJI SHUKUYU
YOSHIHARA KATAYUKI
MARUYAMA HIROAKI

(54) THERMOPLASTIC RESIN COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To improve heat resistance, weatherability, impact resistance, processing (molding) stability and mechanical strengths by compounding a mixture of a chlorinated polymer and an α -methylstyrene-acrylonitrile copolymer with a specified polymer mixture.

CONSTITUTION: A mixture (A) is obtd. by mixing 80-40 pts.wt. (hereinbelow merely pts.) chlorinated polymer which is a mixture of a vinyl chloride polymer and, if necessary, a chlorinated vinyl chloride polymer with 20-60 pts. α -methylstyrene-acrylonitrile copolymer. Another mixture (B) is obtd. by mixing 80-20wt.% (hereinbelow merely %) graft polymer obtd. by grafting vinyl chloride and, if necessary, a mixture of another monomer therewith onto 30-80% ethylene-vinyl acetate copolymer consisting of 80-20% ethylene and 20-80% vinyl acetate with 20-80% impact resistance-reinforcing agent obtd. by emulsion polymn. (e.g., a modified methyl methacrylate-butadiene-styrene resin contg. an acrylate component and an acrylonitrile component). 100 pts. component A is compounded with 8-20 pts. component B.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑫ 公開特許公報 (A) 平2-91143

⑬ Int. Cl. 5

C 08 L 27/06
//(C 08 L 27/06
51:06)

識別記号 庁内整理番号

LEZ 7445-4J

⑭ 公開 平成2年(1990)3月30日

審査請求 未請求 請求項の数 6 (全9頁)

⑮ 発明の名称 熟可塑性の樹脂組成物

⑯ 特願 昭63-245473

⑯ 出願 昭63(1988)9月28日

⑰ 発明者 中辻 淑裕 大阪府高槻市塚原2丁目10番1号 住友化学工業株式会社
内⑰ 発明者 吉原 方之 大阪府高槻市塚原2丁目10番1号 住友化学工業株式会社
内⑰ 発明者 丸山 裕昭 大阪府高槻市塚原2丁目10番1号 住友化学工業株式会社
内

⑰ 出願人 住友化学工業株式会社 大阪府大阪市東区北浜5丁目15番地

⑰ 代理人 弁理士 諸石 光潔 外1名

明 知書

1. 発明の名称

熟可塑性の樹脂組成物

2. 特許請求の範囲

(1) 塩素含有重合体80～40重量部とα-メチルスチレンーアクリロニトリル共重合体20～60重量部とからなる重合体混合物100重量部に対し、エチレン80～20重量%及び酢酸ビニル20～80重量%のエチレン-酢酸ビニル共重合体の存在下に該エチレン-酢酸ビニル共重合体の含有量が80～80重量%になるように塩化ビニルまたは塩化ビニルを主成分とする単體混合物をグラフト重合させて得られたグラフト重合体80～20重量%と、乳化重合法で製造された耐衝撃強化剤20～80重量%の混合物8～20重量部を配合することを特徴とする熟可塑性樹脂組成物。

(2) 前記グラフト重合体が塩化ビニルを主成分とし、多官能性化合物を含有する単體混合

物をエチレン-酢酸ビニル共重合体にグラフト重合させて得られたものである請求項1記載の熟可塑性樹脂組成物。

(3) 前記塩素含有重合体が塩化ビニル系重合体である請求項1記載の熟可塑性樹脂組成物。

(4) 前記塩素含有重合体が、塩素化塩化ビニル系重合体5～50重量%と塩化ビニル系重合体95～50重量%との重合体混合物である請求項1記載の熟可塑性樹脂組成物。

(5) 前記乳化重合法で製造された耐衝撃強化剤がアクリル酸エチル成分及びアクリロニトリル成分を含有する変性メチルメタクリレート-ジメチルジエン-ステレン樹脂である請求項1記載の熟可塑性樹脂組成物。

(6) 前記乳化重合法で製造された耐衝撃強化剤がアクリル系多成分系樹脂である請求項1記載の熟可塑性樹脂組成物。

3. 発明の詳細な説明

<産業上の利用分野>

本発明は耐熱性、耐候性及び耐衝撃性に優れ、

しかも加工安定性、加工成形安定性と機械的強度の良好な熱可塑性樹脂組成物に関する。

＜従来の技術＞

塩素含有樹脂製品は難燃性、耐薬品性、機械的強度、耐候性などに優れた性質を有するため、パイプや建材等多方面の用途に多量に使用されている。

しかし、塩素含有樹脂製品は耐熱性が比較的低く、また耐衝撃性も必ずしも十分でないため、優れた難燃性、耐薬品性、機械的強度、及び耐候性を有するにもかかわらず、用途面での制約があった。このような耐熱性や耐衝撃性を必要とする用途分野として、比較的に過酷な条件下で使用されるパイプや建材類があり、具体的には電線の地中埋設用パイプ等が例示される。

これまで、塩素含有樹脂製品に耐熱性と耐衝撃性を付与するのに多くの方法が提案されてきたが、いずれの方法も耐熱性あるいは耐衝撃性の改良が不十分であったり、耐候性が低下したり、ダイ内流動性が悪く、成形品が偏肉したり、あ

を主成分とする衝撃強化剤を配合してなる樹脂組成物を使用した耐熱性、耐衝撃性及び耐候性に優れた地中線用ケーブル防護管が示されている。しかしながら、アクリル系ゴムを耐衝撃強化剤として単独で使用した樹脂組成物は、ダイ内流動性が悪く、偏肉が生じ成形加工性が不十分で好ましくない。

＜発明が解決しようとする課題＞

本発明は、塩素含有樹脂の有する特徴を損なわず、しかも高度な耐熱性と耐衝撃性を付与された機械的強度のすぐれた熱可塑性樹脂組成物を提供することにある。

＜課題を解決するための手段＞

本発明者は、既に検討した結果、塩素含有重合体に耐熱性を付与するためにローメチルスチレン-アクリロニトリル共重合体を混合し、さらに耐衝撃性を付与するためにエチレン-酢酸ビニル共重合体の存在下に塩化ビニル又は塩化ビニルを主体とする単體混合物をグラフト重合させて得たグラフト重合体と乳化重合法で製造された耐衝撃強化剤との重合体混合物を8～20重量部配合した熱可塑性樹脂組成物を提供する事にある。

るいは動的熱安定性が悪く、加工性が悪いなどそれぞれ何らかの欠点を有しており、必ずしも満足できるものではない。

例えば、特開昭57-14687号公報には塩化ビニル重合体、α-メチルスチレンとアクリロニトリルの共重合体及びブタジエン系ゴムにモノビニル芳香族化合物とビニルシアン化合物又はメタクリレートを反応させたグラフト共重合体のブレンドにより耐熱性と耐衝撃性が改良される事が示されている。しかしながら、耐衝撃改良剤として使用しているブタジエン系ゴムにモノビニル芳香族化合物とビニルシアン化合物又はメタクリレートを反応させた従来のグラフト共重合体は耐候性が悪く、これを配合した樹脂組成物を成形加工した硬質塩化ビニル樹脂製品は長期間の屋外暴露で衝撃強度の低下が大きく好ましくない。

又、特開昭58-117519号公報および特開昭58-88918号公報には塩化ビニル樹脂、塩素化塩化ビニル樹脂にアクリル系ゴム

を主成分とする衝撃強化剤を混合して樹脂組成物とし、これを成形加工することにより難燃性、耐薬品性、剛性、耐候性など塩素含有樹脂の優れた性質を保持したまま耐熱性と耐衝撃性が大幅に向上し、成形品が偏肉を生ずることなく、しかも、動的熱安定性が良好で成形加工性に優れることを見い出し、本発明の完成に致った。

すなわち本発明は塩素含有重合体80～40重量部とα-メチルスチレン-アクリロニトリル共重合体20～60重量部とからなる重合体混合物100重量部に対し、エチレン80～20重量%及び酢酸ビニル20～80重量%のエチレン-酢酸ビニル共重合体の存在下に、この共重合体の含有量が80～80重量%になるよう塩化ビニル又は塩化ビニルを主体とする単體混合物をグラフト重合させて得たグラフト重合体と乳化重合法で製造された耐衝撃強化剤との重合体混合物を8～20重量部配合した熱可塑性樹脂組成物を提供する事にある。

本発明の熱可塑性樹脂組成物の特徴は、塩化

ビニル重合体もしくは塩化ビニル重合体と塩素化塩化ビニル重合体の混合物である塩素含有重合体と α -メチルスチレン-アクリロニトリル共重合体の特定割合の混合物に対し、特定量のエチレン-酢酸ビニル共重合体への塩化ビニル又は塩化ビニルを主体とする単量体混合物のグラフト重合体、もしくは多官能性単量体と塩化ビニル又は塩化ビニルを主体とする単量体混合物のグラフト重合により得られる架橋グラフト重合体と耐候性改質メチルアクリレート- β -タジエン-スチレン樹脂またはアクリル系多成分系樹脂である乳化重合法で製造された耐衝撃強化剤の特定割合混合物を配合することにある。

塩素含有重合体として塩化ビニル系重合体を単独で用いると熱的安定性がよく加工安定性に有利であり、塩化ビニル系重合体と塩素化塩化ビニル系重合体の混合物を用いると耐熱性がより向上する。又、グラフト重合体に架橋グラフト重合体を用いることの利点は耐衝撃性の発現する加工条件範囲がより広くなることにある。

上が十分でなく逆に50重量%より多いと加工安定性が不十分となる。

本発明に使用する α -メチルスチレン-アクリロニトリル共重合体は90～60重量%の α -メチルスチレンと10～40重量%のアクリロニトリルからなる共重合体が用いられる。

本発明に用いられる塩素含有重合体と α -メチルスチレン-アクリロニトリル共重合体との混合比は塩素含有重合体80～40重量部と α -メチルスチレン-アクリロニトリル共重合体20～60重量部である必要がある。 α -メチルスチレン-アクリロニトリル共重合体が20重量部より少ないと耐熱性の向上が不十分となり、逆に60重量部より多いと耐衝撃性の向上が不十分となり好ましくない。

本発明のグラフト重合体に用いられるエチレン-酢酸ビニル共重合体中の酢酸ビニルの含有量は20重量%以上で80重量%以下であることが必要である。

共重合体中の酢酸ビニルの含有量が20重量

さらに乳化重合法で製造される耐衝撃強化剤に耐候性改質されたメチルメタクリレート- β -タジエン-スチレン樹脂を配合すると成形時のダイ内流動性がよく加工成形性が良好となるだけでなく成形品の引張強度も向上し、またアクリル系多成分系樹脂を配合すると耐候性がより向上する。

本発明に用いられる塩化ビニル系重合体は塩化ビニル単独重合体または90重量%以上の塩化ビニル単量体とこれらと共重合し得る10重量%以下のモノオレフィン単量体、とくに限定されないが例えば酢酸ビニル、塩化ビニリデン等との共重合体であり懸滴重合法、塊状重合法、乳化重合法等の方法にて製造することができる。

本発明に使用する塩素化塩化ビニル系重合体は、例えば塩化ビニル系重合体を単独、又は塩素化炭化水素溶媒と共に、水に懸滴し、塩素を付加した公知の方法にて製造できるもので、塩素含有重合体の5重量%～50重量%配合するのが好ましい。5重量%より少ないと耐熱性向

以下では塩素含有重合体との相溶性が悪くで機械的強度が低下し耐衝撃性が低下する。逆に共重合体中の酢酸ビニルの含有量が80重量%以上では耐衝撃性が不十分となる。

エチレン-酢酸ビニル共重合体はグラフト重合体中で80重量%以上で80重量%以下になるように添加される。80重量%以下では耐衝撃性が不十分であり、80重量%を越えると耐熱性の低下や、機械的強度の低下が起こり好ましくない。また本発明のエチレン-酢酸ビニル共重合体はメルトイインデックス(ASTM D-1288)が0.5～200#/10分の範囲のものを好ましく用いることが出来る。

また本発明の組成物にあっては、エチレン-メタクリル酸エステル共重合体をエチレン-酢酸ビニル共重合体とグラフト重合体中でエチレン-酢酸ビニル共重合体の量を越えない範囲で併用して用いることも可能である。

本発明のグラフト重合体に用いられる塩化ビニルを主体とする単量体には塩化ビニル以外に

脂肪酸ビニルエステル、ビニリデンハライド、アクリル酸アルキルエステル、メタクリル酸アルキルエステル、アクリロニトリル、アルキルビニールエーテル、エチレンおよびその誘導体、プロピレン等が挙げられるが、その添加量は塩化ビニルと合わせた単量体総量の 80% 以下にとどめる必要がある。

又、本発明の架橋グラフト重合体に用いられる多官能性化合物としては、ジアリルフタレート、ジアリルイソフタレート、ジアリルテレフタレート等のフタル酸のジアリルエステル類、ジアリルマレート、ジアリルフマレート、ジアリルイタコネート等のエチレン性不飽和二塩基酸のジアリルエステル類、ジアリルアジペート、ジアリルアセテート、ジアリルセバケート等の飽和二塩基酸のジアリルエステル類、ジアリルエーテル、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート、トリアリルトリメリテート及びエチレングリコールジビニルエーテル、ノーブタンジオールジビニルエーテル、オクタ

% 以上 10% 以下がよい。

本発明のグラフト重合体又は架橋グラフト重合体の重合法としては通常塩化ビニル系グラフト重合体の製造に適用できるすべての方法が可能であるが、望ましくは懸濁重合法、塊状重合法あるいは乳化重合法が適当である。

懸濁重合および塊状重合において使用される触媒は特に限定されるものでなく、通常の塩化ビニルの懸濁重合に使われる触媒例えばラウロイルバーオキサイド、B₁、B₂、B₃トリメチルヘキサノイルバーオキサイド、ヒープチルバーオキシピバレート、ジイソプロピルバーオキシジカーボネート、アセチルシクロヘキシルスルフェニルバーオキサイドなどの有機過酸化物および α 、 α' -アゾビスイソブチロニトリル、 α 、 α' -アゾビス 2,4-ジメチルバレロニトリルなどのアゾ化合物の一種または二種以上の混合物が挙げられる。

懸濁重合において使用される懸濁剤は特に限定されるものでなく通常の塩化ビニルの懸濁重

合に用いられるジビニルエーテル類、エチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、ジメチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート等の多価アルコールのジメタクリルエステルあるいはジアクリルエステル類、トリメチロールプロパントリメタクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールエタントリメタクリレート、トリメチロールエタントリアクリレート、テトラメチロールメタントリアクリレート等の多価アルコールのトリメタクリルエステルあるいはトリアクリルエステル類、ビスマタクリロイルオキシエチレンフタレート、1,8,6-トリアクリロイルヘキサハイドロトリアジン等が挙げられ、上記多官能性化合物のうち 1 種もしくは 2 種以上を併用してもよい。

又、多官能性化合物の添加量は特に限定されるものではないが、塩化ビニル又は塩化ビニルを主体とする単量体混合物に対して 0.01 重量

合に使用されるゼラチン、ポリビニルアルコール、水溶性セルロースエーテル等が用いられる。

乳化重合において使用される触媒は特に限定されるものでなく、通常塩化ビニルの乳化重合に用いられる触媒、例えば過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム、レドックス系水溶性触媒等が用いられる。

乳化重合に用いられる乳化剤は特に限定されるものではないが、通常塩化ビニルの乳化重合に用いられる乳化剤、例えばラウリル硫酸ナトリウム、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム等が用いられる。

本発明の架橋グラフト重合体は分子内に架橋構造を有することが必要であり、より具体的には、テトラヒドロフランに不溶なゲル分が 1 重量% 以上好ましくは 5 重量% 以上であることが必要である。ここで、テトラヒドロフランに不溶なゲル分とは、該架橋グラフト重合体を 850 メッシュ金網をフィルターとしてソックスレー抽出器を用いて熱テトラヒドロフランで 22 時

間抽出し分離される抽出残渣を意味する。

本発明において用いられる耐衝撃強化剤は乳化重合により製造されるものであって1種はアクリル酸エステル成分及びアクリロニトリル成分を含有する変性メタクリレート-ブタジエン-ステレン樹脂であり、従来のいわゆるMBS樹脂の耐候性を改良した樹脂である。具体的には例えばブタジエン-ステレン-メチルメタクリレート-アクリロニトリル-アクリル酸エステルからなる共重合体である。ここでアクリル酸エステルとしては2-エチルヘキシルアクリレート、ブチルアクリレート、プロピルアクリレート、エチルアクリレート等を適宜用いることができる。

また、他の1種として用いられるアクリル系多成分系樹脂はアクリル酸エステルを主体とする共重合ゴムにメタクリレート、ステレン、アクリロニトリル等の単量体を反応させることにより耐候性の改良されたグラフト共重合体である。

性が低下し好ましくない。

本発明の組成物の成形加工にあたっては、塩化ビニル系樹脂の加工に通常用いられている公知の安定剤、滑剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、顔料等を適宜添加し、必要に応じて充填剤の使用も可能である。

本発明組成物はロールミル、リボンブレンダー、ヘンシェルミキサー、パンパリー-ミキサー等の公知の混合装置を用いて混合され、さらに押出機、射出成形機、カレンダー成形機等の公知の成形機を用いて所望の成形物に成形できる。が、その際該組成物の動的熱安定性が良いので幅広い成形条件が可能である。また得られた成形物は機械的強度が高く、さらに優れた耐熱性、耐衝撃性、耐候性を發揮するのでパイプ、建材等一般の硬質製品として有用である。

以下、本発明を実施例により説明するが本発明はこれらに限定されない。なお実施例中の物性値は以下の方法で測定した。実施例中の部数やパーセントはいずれも重量基準で表わす。

両者とも乳化重合法によって製造される耐衝撃強化剤で加工機械の混練エネルギーの大きさ等にかかわらず粒子状の形態を保持して分散するタイプである。

本発明のグラフト重合体または架橋グラフト重合体と乳化重合法によって製造される耐衝撃強化剤の混合比は前者が20~80重量%、後者が80~20重量%である必要がある。前者が20重量%より少ないとダイ内流動性が悪くなったり耐候性が不十分となり、逆に80重量%より多いと耐衝撃性や機械的強度が不十分となり好ましくない。

本発明のグラフト重合体または架橋グラフト重合体と乳化重合法によって製造される耐衝撃強化剤の混合物は塩素含有重合体と2-メチルステレン-アクリロニトリル共重合体とからなる重合体混合物100重量部に対し、8重量部以上、20重量部以下の範囲で用いられる。8重量部より少ないと耐衝撃性の改良が不十分であり、逆に20重量部より多いと、耐熱性と剛

耐熱性の評価：JIS K7206に準じ、5Kgfの荷重でピカット軟化温度を測定して評価した。

耐衝撃性の評価：JIS K7111に準じシャルピー衝撃強度を測定して評価した。

耐候性の評価：JIS A1415に規定するサンシャインウェザーオーメーター形促進暴露試験装置を用い、ブラックパネル温度68℃、スプレー18分/120分の条件で100時間暴露後、JIS K7111に準じ、シャルピー衝撃強度を測定して評価した。

機械的強度の評価：JIS K7118に準じ20℃の雰囲気下での引張強度で評価した。
(引張速度は10mm/min)

厚み分布の評価：直径180mmの成形パイプの厚みを1cm間隔で測定し、下記の式で評価した

$$\frac{\text{最大厚み} - \text{最小厚み}}{\text{平均厚み}} \times 100$$

動的熱安定性の評価：プラベンダー社プラスチコーダー PLV161 型を用い、ローラ・ミキサー W50H 型のミキサー・ヘッドに樹脂組成物を充填し、200°C、50 rpm で混練したときに分解し始めたまでの時間で評価した。

<実施例および比較例>

(1) グラフト重合体 A の製造

ステンレス製オートクレーブに脱イオン水 100 部、エチレン-酢酸ビニル共重合体（住友化学製エバテート^① R5011、酢酸ビニル含有量 41 重量%、メルトインデックス 609 / 10 分）50 部、ヒドロキシプロピルメチルセルロース（信越化学製、メトローズ^② 65SH-50）0.2 部、 α, α' -アゾビスイソブチロニトリル 0.08 部を仕込み、オートクレーブ内を 80 mmHg まで脱気した後、塩化ビニル単量体を 50 部仕込み、搅拌条件下に 60°C に昇温し、重合を開始した。

8 時間後に重合を停止し、未反応塩化ビニル単量体をバージし、内容物を取出したあと脱水乾燥してグラフト重合体 B を得た。このもののエチレン-酢酸ビニル共重合体の含有量は 58% であり、テトラヒドロフランに不溶なゲル分は 41% であった。

(2) グラフト重合体 C の製造

エチレン-酢酸ビニル共重合体として酢酸ビニル含有量 10%、メルトインデックス 709 / 10 分のものを用いる以外はグラフト共重合体 A の製造と全く同一の方法で製造し、グラフト重合体 C を得た。このもののエチレン-酢酸ビニル共重合体の含有量は 57% であり、テトラヒドロフランに不溶なゲル分は 0% であった。

(3) グラフト重合体 D の製造

ステンレス製オートクレーブに脱イオン水 100 部、エチレン-酢酸ビニル重合体（住友化学製エバテート^① R5011）20 部、

気した後、塩化ビニル単量体を 50 部仕込み、搅拌条件下に 60°C に昇温し、重合を開始した。

6 時間後に重合を停止し、未反応塩化ビニル単量体をバージし、内容物を取出したあと脱水乾燥してグラフト重合体 A を得た。このもののエチレン-酢酸ビニル共重合体の含有量は 57% であり、テトラヒドロフランに不溶なゲル分は 0% であった。

(2) グラフト重合体 B の製造

ステンレス製オートクレーブに脱イオン水 100 部、エチレン-酢酸ビニル共重合体（住友化学製エバテート^① R5011）50 部、ヒドロキシプロピルメチルセルロース（信越化学製、メトローズ^② 65SH-50）0.2 部、 α, α' -アゾビスイソブチロニトリル 0.08 部、ジアリルフタレート 0.5 部を仕込み、オートクレーブ内を 80 mmHg まで脱気した後、塩化ビニル単量体を 50 部仕込み、搅拌条件下に 60°C に昇温し、重合を開始し

ヒドロキシプロピルメチルセルロース（信越化学製メトローズ^② 65SH-50）0.8 部、 α, α' -アゾビスイソブチロニトリル 0.1 部を仕込みオートクレーブ内を 80 mmHg まで脱気した後、塩化ビニル単量体を 80 部仕込み、搅拌条件下に 60°C に昇温し、重合を開始した。

6 時間後に重合を停止し、未反応塩化ビニル単量体をバージし、内容物を取出したあと脱水乾燥してグラフト重合体 D を得た。このもののエチレン-酢酸ビニル共重合体の含有量は 28% であり、テトラヒドロフランに不溶なゲル分は 0% であった。

(3) グラフト重合体 E の製造

ステンレス製オートクレーブに脱イオン水 100 部、エチレン-酢酸ビニル共重合体（住友化学製エバテート^① R5011）80 部、ヒドロキシプロピルメチルセルロース（信越化学製メトローズ^② 65SH-50）0.2 部、 α, α' -アゾビスイソブチロニトリル

ル 0.05 部を仕込みオートクレーブ内を 80 °C まで脱気した後、塩化ビニル单量体を 20 部仕込み、攪拌条件下に 60 °C に昇温し重合を開始した。

8 時間後に重合を停止し、未反応塩化ビニル单量体をバージし、内容物を取出したあと脱水乾燥してグラフト重合体 E を得た。このもののエチレン-酢酸ビニル共重合体の含有量は 89 % であり、テトラヒドロフランに不溶なゲル分は 0 % であった。

実施例 1

平均重合度 1100 のポリ塩化ビニル(住友化学錫製スミリット® SX-11F)55 重量部と α-メチルスチレン-アクリロニトリル共重合体(单量体重量比 70 対 80)45 重量部とからなる重合体混合物 100 重量部に対し、グラフト重合体 A を 10 重量部、変性メチルメタアクリレート-ブタジエン-スチレン樹脂(奥羽化学錫製 HIA-28)5 重量部、鉛系安定剤 8 重量部、金属セッケ

スチレン樹脂をアクリル系多成分系樹脂(錫錫化錫カネエース FM)に変更した他は、実施例 1 と全く同一の方法で成形し、評価を行なった。結果を表-1 に示した。

実施例 8

スミリット® SX-11F 55 重量部のうち 15 重量部を塩素化塩化ビニル(錫錫化錫耐熱カネビニール)とした他は実施例 1 と全く同一の方法で成形し評価を行なった。

結果を表-1 に示した。

実施例 4 ~ 8

スミリット® SX-11F、α-メチルスチレン-アクリロニトリル共重合体、グラフト重合体 A および前記 HIA-28 の部数を変更した他は実施例 1 と全く同一の方法で成形し評価を行なった。結果を表-1 に示した。

実施例 1 ~ 8 の樹脂組成物はいずれも良好な動的熱安定性を示し、これらの樹脂組成物から得た成形体はいずれも厚み分布が狭く偏内のない均一な成形体でその物性も引張強度が高く、

ン系滑剤 1 重量部、加工性改良剤 1.5 重量部を添加した樹脂組成物をブレンド後、三菱クラウス KMD-60K 異方向二軸押出機を用いて、25 rpm の回転数、温度条件(シリンドラー: C₁ 165 °C, C₂ 160 °C, C₃ 170 °C, C₄ 175 °C、アダプター: AD 170 °C) ダイス: D₁ 160 °C, D₂ 168 °C, D₃ 167 °C, D₄ 180 °C) で混練押出した成形パイプを用いて引張強度、耐熱性、耐候性、耐衝撃性、厚み分布を測定した。

又別途、上記樹脂組成物の動的熱安定性についても前述の方法に従い測定した。また耐衝撃性については C₁ ~ C₄ の各シリンドラー温度が 5 °C ずつ高い温度条件で混練押出した成形パイプについても測定した。結果を表-1 に示した。

実施例 2

スミリット® SX-11F を平均重合度 1850 のスミリット® SX-18 に変更し、変性メチルメタアクリレート-ブタジエン-

耐熱性、耐候性、耐衝撃性に優れている。

比較例 1 ~ 6

スミリット® SX-11F、α-メチルスチレン-アクリロニトリル共重合体(单量体重量比 70 対 80)、グラフト共重合体 A および HIA-28 の部数を変更した他は、実施例 1 と全く同一の方法で成形し評価を行なった。結果を表-1 に示した。

比較例 7

グラフト共重合体 A の部数を減少し、HIA-28 をカネエース FM に変更し、部数を増量した他は実施例 1 と全く同一の方法で成形し評価を行なった。結果を表-1 に示した。

比較例 8

スミリット® SX-11F 55 重量部のうち 40 重量部を塩素化塩化ビニルとした他は実施例 1 と全く同一の方法で成形し評価を行なった。結果を表-1 に示した。

比較例 1 はピカット軟化温度が低く耐熱性が不十分であり、比較例 2 と比較例 8 はシャルビ

衝撃強度が低く耐衝撃性が不十分である。比較例4は剛性、耐熱性が不十分で、比較例5は耐候性、比較例6は耐衝撃性がそれぞれ不十分である。比較例7は、成形品が偏肉しており、加工成形性が不十分で比較例8は、動的熱安定性が悪く、加工安定性が不十分で好ましくない。

表 - 1

	出 油 (量 部)							引張強度 (kgf/cm ²)	ピカット 軟化温度 (°C)	シャルピー衝撃強度(kcal/cm ²)			厚み 分布 (%)	動的熱 安定性 (分)
	Sx-11F	Sx-18	耐 热 カネーピール	エーモルブ チレン-アクリロニトリル 共混合体	グラフト	HIA-28	カネエース P M			165 耐候前	160 耐候後	170 5°C up 耐候前		
実施例1	5.5			4.5	1.0	5		5.4	9.8	2.8	1.9	1.9	8.2	8.8
実施例2		5.5		4.5	1.0		5	5.8	9.8	2.8	2.0	1.9	9.1	8.8
実施例3	4.0		1.5	4.5	1.0	5		5.6	9.9	2.2	1.8	1.8	8.5	8.0
実施例4	7.0			8.0	1.0	5		5.2	9.4	2.5	2.1	2.1	8.0	8.1
実施例5	4.5			5.5	1.0	5		5.6	9.8	2.0	1.6	1.7	8.9	8.4
実施例6	5.5			4.5	5	1.0		5.6	9.6	2.4	1.9	2.1	8.7	8.8
実施例7	5.5			4.5	1.0	8		5.2	9.4	2.6	2.2	2.1	8.9	8.4
実施例8	5.5			4.5	5	5		5.6	9.7	1.9	1.6	1.9	8.2	8.2
比較例1	9.0			1.0	1.0	5		4.8	8.6	8.4	2.9	2.7	8.0	8.0
比較例2	8.0			7.0	1.0	5		5.8	10.1	1.8	9	9	9.0	8.2
比較例3	5.5			4.5	2	1		5.8	9.8	1.0	6	8	8.1	8.2
比較例4	5.5			4.5	2.0	5		4.8	9.0	4.5	8.8	2.8	9.2	8.4
比較例5	5.5			4.5	1	1.4		5.6	9.6	2.8	1.8	2.1	9.0	8.8
比較例6	5.5			4.5	1.4	1		5.8	9.5	2.0	1.8	1.8	7.9	8.4
比較例7	5.5			4.5	1		1.4	6.4	9.5	2.4	2.0	2.2	18.2	8.8
比較例8	1.5		4.0	4.5	1.0	5		5.8	10.2	2.2	1.8	1.8	9.8	2.4

実施例9

グラフト重合体Aをグラフト重合体Bに変更した他は実施例1と全く同じ方法で成形し、評価を行なった。結果を表-2に示した。実施例9の樹脂組成物は良好な動的熱安定性を示し、この樹脂組成物から得た成形体は厚み分布が狭く偏肉のない均一な成形体でその物性も引張強度が高く、耐熱性、耐候性、耐衝撃性に優れている。又、滑剤を少なくして過剰に混練してもシャルピー衝撃強度の低下が少なく、耐衝撃性が高くてその加工依存性が小さいという実用上きわめて優れた利点を有する。

比較例9～11

グラフト重合体Aの替りに表-2に示したグラフト重合体を使用したほかは、実施例1と全く同一の方法で成形し評価を行なった。結果を表-2に示した。

比較例9は引張強度と耐衝撃性が低下し、比較例10は耐衝撃性が低下し、又、比較例

11は引張強度と耐熱性が低下し好ましくない。

グラフト重合体の種類	引張強度 (kgf/cm ²)	ビカット軟化温度 (°C)	シャルピー衝撃強度 (kgf/cm ²)		厚み分布 (%)	動的熱安定性 (分)
			シリカ二酸化物 165	シリカ二酸化物 170		
実施例9 グラフト重合体B	5.4	96	2.4	2.0	2.3	8.8
比較例9 グラフト重合体C	5.0	96	1.6	1.2	1.8	8.2
比較例10 グラフト重合体D	5.6	98	1.2	6	9	8.8
比較例11 グラフト重合体E	4.9	90	2.4	2.0	1.9	8.0

<発明の効果>

本発明の熱可塑性樹脂組成物は加工安定性加工成形性に優れ、それから得られる成形物は引張強度で代表される機械的強度、耐候性、難燃性、及び耐薬品性に優れ、かつ、耐熱性及び耐衝撃性が改良されている。

このような優れた特性を生かして過酷な条件下で使用されるパイプや建材類に用いることができる。より具体的な用途としては、電線の地中埋設用パイプ等が例示される。

表-1